

ANTIMICROBIAL GLASS POWDER AND RESIN MOLDED FORM

Publication number: JP11029343
Publication date: 1999-02-02
Inventor: HIKATA HAJIME; SHINDO KAZUYOSHI; YAMANAKA TOSHIRO
Applicant: NIPPON ELECTRIC GLASS CO
Classification:
- **International:** *C03C3/064; A46D1/00; C03C3/066; C03C3/093; C03C4/00; C03C12/00; A46D1/00; C03C3/062; C03C3/076; C03C4/00; C03C12/00; (IPC1-7): C03C12/00; C03C3/064; C03C3/093; C03C4/00*
- **European:** *A46D1/00; C03C3/066; C03C12/00*
Application number: JP19970197796 19970707
Priority number(s): JP19970197796 19970707

Report a data error here

Abstract of JP11029343

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject glass powder having no adverse effect on resin products even if incorporated therewith and imparting resin molded forms with sufficient antibacterial capability, by construction from ZnO-B₂O₃-SiO₂-based glass with the Na₂O content thereof at specified level or lower. **SOLUTION:** This antimicrobial glass powder comprises pref. 25-80 wt.% of ZnO, pref. 5-50 wt.% of B₂O₃, pref. 1-70 wt.% of SiO₂, pref. 0-40 wt.% of MgO, pref. 0-40 wt.% of CaO, pref. 0-40 wt.% of SrO, pref. 0-40 wt.% of BaO, 0-4 wt.% of Na₂O, pref. 0-20 wt.% of Li₂O, pref. 0-20 wt.% of K₂O, pref. 0-40 wt.% of Al₂O₃, pref. 0-30 wt.% of TiO₂ and pref. 0-30 wt.% of ZrO₂, being pref. 1-20 μ m in average particle size. This glass powder is used as an antimicrobial agent to be filled in resins (pref. polyester-based resins, acrylic resins or melamine-based resins).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29343

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 3 C 12/00
3/064
3/093
4/00

C 0 3 C 12/00
3/064
3/093
4/00

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197796

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月7日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 日方 元

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 新藤 和義

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 山中 俊郎

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス粉末及び樹脂成形体

(57) 【要約】

【課題】 ZnO含有ガラスからなり、樹脂と混合して使用しても樹脂製品の外観に悪影響を及ぼすことのない抗菌性ガラス粉末と、これを用いた樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 本発明の抗菌性ガラス粉末は、ZnO-B₂O₃-SiO₂系ガラスからなるとともに、ガラス中のNa₂Oの含有量が4mol%以下であることを特徴とする。また本発明の樹脂成形体は、充填材として上記ガラス粉末が含有されてなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスからなるとともに、ガラス中の Na_2O の含有量が4mol%以下であることを特徴とする抗菌性ガラス粉末。

【請求項2】 mol%表示で ZnO 25~80%、 B_2O_3 5~50%、 SiO_2 1~70%、 MgO 0~40%、 CaO 0~40%、 SrO 0~40%、 BaO 0~40%、 Na_2O 0~4%、 Li_2O 0~20%、 K_2O 0~20%、 Al_2O_3 0~40%、 TiO_2 0~30%、 ZrO_2 0~30%の組成を有することを特徴とする請求項1の抗菌性ガラス粉末。

【請求項3】 平均粒径が1~20 μm であることを特徴とする請求項1又は2の抗菌性ガラス粉末。

【請求項4】 樹脂充填用抗菌剤として使用されることを特徴とする請求項1~3の抗菌性ガラス粉末。

【請求項5】 ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂又はメラミン系樹脂に充填されることを特徴とする請求項4の抗菌性ガラス粉末。

【請求項6】 抗菌性ガラス粉末が含有されてなる樹脂成形体において、該抗菌性ガラス粉末が $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスからなるとともに、ガラス中の Na_2O の含有量が4mol%以下であることを特徴とする樹脂成形体。

【請求項7】 ガラス粉末が、mol%表示で ZnO 25~80%、 B_2O_3 5~50%、 SiO_2 1~70%、 MgO 0~40%、 CaO 0~40%、 SrO 0~40%、 BaO 0~40%、 Na_2O 0~4%、 Li_2O 0~20%、 K_2O 0~20%、 Al_2O_3 0~40%、 TiO_2 0~30%、 ZrO_2 0~30%の組成を有することを特徴とする請求項6の樹脂成形体。

【請求項8】 ガラス粉末の平均粒径が1~20 μm であることを特徴とする請求項6又は7の樹脂成形体。

【請求項9】 樹脂がポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂又はメラミン系樹脂であることを特徴とする請求項6~8の樹脂成形体。

【請求項10】 ガラス粉末の含有量が0.1~70容量%であることを特徴とする請求項6~9の樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は樹脂充填用抗菌剤として使用される抗菌性ガラス粉末と、これを用いた樹脂成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】歯ブラシ、石鹸入れ、たらい、洗面台、浴槽等の樹脂製品は、高温の条件下で使用されるので細菌や黴が増殖しやすい。細菌や黴の増殖をおさえるために、従来より樹脂に抗菌剤を混合することが行われてい

る。抗菌剤には、抗菌性の強い酸化銀を利用したものが多く用いられており、例えば酸化銀を担持させたゼオライト粉末や、ガラス組成として AgO を含む溶解性ガラス粉末等が知られている。ところが、酸化銀は価格が高く使用量が制限される場合がある。また AgO 含有ガラス粉末は、長期間使用すると紫外線や熱等の作用で変色する傾向があり好ましくない。この傾向は樹脂製品が白色の場合には特に問題になりやすい。

【0003】そこで、 ZnO を主成分とするガラスが抗菌剤として提案されている。この系のガラスは安価であり、また紫外線や熱等の作用による変色がない。例えば特開平7-257938号には、 $ZnO-B_2O_3-Na_2O$ 系の組成を有する抗菌性ガラス粉末が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したような従来公知の ZnO 含有ガラス粉末を樹脂と混合して使用すると、時間の経過とともに樹脂の光沢が失われて濁ったようになり、ざらつき感が発生する等、外観上の問題が発生してしまう。

【0005】本発明の目的は、 ZnO 含有ガラスからなり、樹脂と混合して使用しても樹脂製品の外観に悪影響を及ぼすことのない抗菌性ガラス粉末と、これを用いた樹脂成形体を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々の実験を行った結果、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスにおいて、 Na_2O の含有量を4mol%以下に制限することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0007】即ち、本発明の抗菌性ガラス粉末は、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスからなるとともに、ガラス中の Na_2O の含有量が4mol%以下であることを特徴とする。

【0008】また本発明の樹脂成形体は、抗菌性ガラス粉末が含有されてなる樹脂成形体において、該抗菌性ガラス粉末が $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスからなるとともに、ガラス中の Na_2O の含有量が4mol%以下であることを特徴とする。

【0009】

【作用】本発明において、抗菌性ガラス粉末の組成系を $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系に限定する理由は、適度な溶解性があり、 ZnO が Zn^{2+} イオンとして溶出して樹脂に抗菌性を付与することができるためである。即ち、 ZnO は抗菌性を与える主要因子であり必須成分である。また B_2O_3 及び SiO_2 はガラス形成酸化物であり、 ZnO 成分を含み、かつ溶解性を有するガラスを得るための必須成分である。さらに本発明において重要なことは、ガラス中にナトリウム成分を Na_2O にして4mol%以下に制限することである。 Na_2O が4m

0.1%を越えると樹脂が長期使用で白くなり光沢性が失われる。なお0.5mol%を越えるとこのような傾向を示すので、好ましくは0.5mol%以下にすることが望ましい。

【0010】本発明の抗菌性ガラス粉末は、上記条件を満たすものであれば種々の組成範囲を有するものが使用可能である。好適な例として、mol%表示でZnO 25~80%、B₂O₃ 5~50%、SiO₂ 1~70%、MgO 0~40%、CaO 0~40%、SrO 0~40%、BaO 0~40%、Na₂O 0~4%、Li₂O 0~20%、K₂O 0~20%、Al₂O₃ 0~40%、TiO₂ 0~30%、ZrO₂ 0~30%の組成を有するガラスを使用することができる。

【0011】上記組成範囲に限定した理由は次の通りである。

【0012】ZnOの含有量は25~80mol%、好ましくは50~80mol%である。ZnOが50mol%よりも低くなると抗菌作用が弱まる傾向が出始め、25mol%より少なくなると抗菌効果が全く期待できなくなる。一方、80mol%を越えるとガラス化が困難になる。

【0013】B₂O₃の含有量は5~50mol%、好ましくは5~35mol%である。B₂O₃が5mol%よりも少なくなるとガラス化することが困難になる。一方、35mol%を越えるとガラスの耐水性が悪くなる傾向がみられ、50mol%を越えると耐水性が急激に悪くなり、ガラスが樹脂の耐用期間中にすべて溶け出してしまう。その結果、長期間に亘って抗菌性を維持することが困難になる。

【0014】SiO₂はガラス形成成分であり、その含有量は1~70mol%、好ましくは1~45mol%である。SiO₂が1%より少ないとガラスの溶融中に結晶が析出して安定したガラスが得難くなる。一方、45mol%を越えるとガラスからのZn²⁺イオンの溶出量が低下する傾向にあり、70mol%を越えるとZn²⁺イオンの溶出量が著しく低下して十分な抗菌性を付与し難くなる。

【0015】アルカリ土類金属酸化物であるMgO、CaO、SrO及びBaOは、ガラスの粘性を下げる効果があり、ガラスの溶融を助けるフラックスのような働きをする。その含有量は何れも0~40mol%、好ましくは0~20%である。これらの各成分が20mol%を越えると樹脂の外観に影響を及ぼし易くなり、40mol%を越えると樹脂が長期使用で白くなって光沢性が失われる。

【0016】Na₂Oはガラスの溶融性を改善するために4mol%まで、好ましくは0.5mol%まで添加しても良いが、上記したように樹脂の外観に及ぼす影響が大きいため、できれば不含有とすることが望ましい。

【0017】Li₂OとK₂Oの含有量は各々0~20mol%、好ましくは各々0~1mol%である。Li₂OとK₂Oはともにガラスの粘性を下げ、ガラスの溶融性を助ける働きがあるが、それぞれ1mol%をこえると耐水性が悪くなる傾向が現れ、20mol%を越えるとガラスが樹脂の耐用期間中にすべて溶け出してしまうおそれがある。

【0018】Al₂O₃の含有量は0~40mol%、好ましくは0~30mol%である。Al₂O₃は耐水性を上げる効果があるが、30mol%を越えるとガラスの粘性が上昇する傾向が現れ、40mol%を越えるとガラスの粘性が高くなりすぎて商業レベルの温度域での溶融が困難になる。

【0019】TiO₂とZrO₂の含有量は各々0~30mol%、好ましくは各々0~20mol%である。TiO₂やZrO₂はガラスの耐酸性や耐アルカリ性を調整するための成分であり、目的の樹脂製品が酸やアルカリによる暴露が予測される場合に適量含有させることによって、適度な抗菌性を長期にわたって実現することが可能になる。各成分が20mol%を越えると溶融し難くなる傾向が現れ、30mol%を越えると商業レベル温度での溶融が困難になる。

【0020】上記ガラス粉末が良好な抗菌性を示すためには、平均粒径が1~20μm、好ましくは2~20μmであることが好ましい。つまりガラス粉末の平均粒径が1μmより小さいと樹脂等との混合が行い難くなり、20μmより大きくなると単位重量当たりのZn²⁺イオンの溶出量が小さくなって好ましくないためである。

【0021】また上記ガラス粉末は、熱硬化性樹脂や熱硬化性樹脂樹脂の充填用抗菌剤として使用可能である。例えばフェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、SAN樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフェニルサルファイド系樹脂等や、これらの複合体に使用できる。これら樹脂のなかでも、特に衛生容器等の用途に用いられるアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂又はメラミン系樹脂の充填用抗菌剤として使用することが好ましい。

【0022】なお本発明の抗菌性ガラス粉末は、樹脂充填用に限られるものではなく、種々の抗菌用途に使用可能である。

【0023】本発明の樹脂成形体は、上記した抗菌性ガラス粉末を含有するものであり、その含有量は0.1~70容量%、特に0.1~10容量%であることが望ましい。含有量をこのように限定した理由は、0.1容量%より少ないと樹脂に十分な抗菌性を付与し難くなる。

一方、ガラス粉末の含有量が多いほど抗菌力が大きくなるが、10容量%を越えると抗菌力は殆ど変わらなくなり、70容量%より多くなると樹脂の成形が困難になる。

【0024】また樹脂としては、例えばフェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、SAN樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフェニルサルファイド系樹脂等や、これらの複合体が

使用できる。これら樹脂のなかでも、特に衛生容器等の用途に用いられるアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂又はメラミン系樹脂を使用することが好ましい。

【0025】なお本発明の樹脂成形体においては、抗菌性ガラス粉末以外にも、通常樹脂に含有される各種の添加物を適宜含有させることが可能である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0027】表1及び表2は、本発明の実施例（試料No. 1～9）及び比較例（試料No. 10）を示している。

【0028】

【表1】

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス粉末組成	ZnO	50.2	52.9	65.9	52.3	71.3
	B ₂ O ₃	8.8	34.1	7.2	25.0	10.2
	SiO ₂	15.5	2.0	22.9	4.6	18.6
	MgO	-	-	-	1.0	-
	CaO	-	-	-	5.0	-
	SrO	6.0	2.0	-	-	-
	BaO	14.0	7.0	-	8.0	-
	Na ₂ O	-	-	-	-	-
	Li ₂ O	-	-	-	-	-
	K ₂ O	0.5	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	-	2.0	-	1.1	-
	TiO ₂	5.0	-	-	-	-
	ZrO ₂	-	-	5.0	3.0	-
抗菌性		良	良	良	良	良
樹脂の外観		良	良	良	良	良

【0029】

【表2】

試料No.		3	7	8	9	10
ガラス粉末組成	ZnO	50.2	54.8	52.8	52.0	80.0
	B ₂ O ₃	7.6	15.2	13.8	8.2	60.0
	SiO ₂	41.6	5.0	18.9	12.3	-
	MgO	-	5.0	20.0	-	-
	CaO	-	5.0	-	7.5	-
	SrO	-	5.0	-	-	-
	BaO	-	10.0	-	-	-
	Na ₂ O	0.2	-	-	-	10.0
	Li ₂ O	0.2	-	-	-	-
	K ₂ O	0.2	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	-	-	-	20.0	-
	TiO ₂	-	-	-	-	-
	ZrO ₂	-	-	-	-	-
抗菌性		良	良	良	良	良
樹脂の外観		良	良	良	良	不良

【0030】各試料は次のようにして作製した。

【0031】まず酸化亜鉛、硼酸、純珪石、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムを所定に混合量になるようによく混合した後、白金-ロジウム合金坩堝に入れ、1300～1600℃で4時間溶融した。溶融後、肉厚が約1mmのフィルム状カレットに成形した。これをボールミルによって粉碎し、目開き105ミクロンの篩を通し、ガラス粉末の平均粒径が空気透過式比表面積測定装置（（株）島津製作所製）で7～8μmになるように調整し、試料を得た。

【0032】さらにポリエステル系樹脂粉末と上記ガラスを容積比で95：5の割合で混合し、約10cmの板状に成形し、抗菌性及び樹脂の外観について評価した。結果を各表に示す。

【0033】表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～9の試料を使用した樹脂板は、良好な抗菌性を示し、また加速試験後も外観の劣化が認められなかった。一方、比較例であるNo. 10の試料を用いた樹脂板は、良好な抗菌性を示したものの、加速試験後に樹脂の光沢が無くなり、外観上の劣化が著しいことが分

かった。

【0034】なお抗菌性については次のようにして評価した。まず大腸菌が 2×10^3 / cm² の割合で存在するように調整された菌入りのゼラチンをシート状に加工し、これを樹脂板上に貼り付けた。次に35℃で100時間培養した後、菌数を測定し、生菌が10個未満であったものを良、10個以上検出されたものを不良とした。樹脂の外観については、加速試験（樹脂板を水中に浸漬して500時間煮沸）を行った。その後、樹脂の表面を試験前と比較し、初期の光沢を維持しているものを良、白く濁って光沢を失っているものを不良とした。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の抗菌性ガラス粉末は、樹脂と混合して使用しても樹脂製品の外観に悪影響を及ぼすことがない。また樹脂に十分な抗菌性を付与することができる。それゆえ樹脂充填用抗菌剤として好ましいものである。

【0036】また本発明の樹脂成形体は、抗菌性を有しており、また外観が劣化することがない。それゆえ清潔さが要求される歯ブラシ、石鹸入れ、たらい、洗面台、浴槽等の樹脂製品として好適である。